Untersuchungen

über

Tiglinsäure und Angelicasäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

ALEXANDER PAGENSTECHER

aus Wiesbaden.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz

Schlauchgasse, 5.

1879.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Fittig ausgeführt.

Ich ergreife diese Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, den er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen besten Dank auszusprechen.

Untersuchungen

über

Tiglinsäure und Angelicasäure.

In der organischen Chemie existiren neben den Verbindungen, in welchen sämmtliche Valenzen des Kohlenstoffs befriedigt sind, andere, die scheinbar der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs widersprechen; man bezeichnet letztere als ungesättigte Verbindungen.

Der Erste, welcher eine Reihe von Körpern unter diesem Namen zusammenfasste, war Rochleder[1]; er theilt sie ein in zwei Klassen: 1) in Verbindungen, in welchen wirkliche Lücken, also freie Valenzen vorhanden sind; 2) in solche, bei denen man statt der Lücken eine Zusammenschiebung der vorhandenen Radikale anzunehmen habe.

Einige Jahre hindurch wurde diese Anschauung in der Chemie nicht weiter berücksichtigt; erst Kekulé nimmt dieselbe wieder auf und bringt sie zu einer weiteren Entwicklung. Bei seinen Untersuchungen über Fumarsäure und Maleïnsäure und die ihnen homologen Ita-, Citra-

[1] Wiener Akad. Ber. 1854, 852; und Zeitschrift f. Chemie 1864, 257.

und Mesaconsäure, beobachtete er[1] den bis dahin seltenen Fall, dass bei Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf diese Säuren sich derselbe direkt an letztere anlagere, ohne dass dabei eine Reduktion durch Entziehung des Sauerstoffs stattfinde.

Kekulé erhält durch Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi aus Fumarsäure und Maleïnsäure dieselbe Bernsteinsäure und analog aus Ita-, Citra- und Mesaconsäure dieselbe Brenzweinsäure, während durch Anlagerung von Brom, sowohl an Fumarsäure und Maleïnsäure als auch an Ita-, Citra- und Mesaconsäure, verschiedene Bromadditionsprodukte entstehen.

In den an diese Arbeit angeknüpften Betrachtungen[2] über einige Fälle von Isomerie kommt er zu dem Schlusse, dass, wenn man den normalen Säuren zwei Wasserstoffatome entzieht, einerseits aus Bernsteinsäure, Fumarsäure und Maleïnsäure, andererseits aus Brenzweinsäure, Ita-, Citra- und Mesaconsäure resultiren.

Durch Entziehung zweier Wasserstoffatome werden aber zwei Valenzen des Kohlenstoffs frei; es ist an dieser Stelle gewissermassen eine Lücke, oder man kann auch annehmen, dass zwei Kohlenstoffatome sich durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Je nachdem nun diese Lücken oder doppelten Bindungen sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen vorfinden, entstehen verschiedene Verbindungen. Lässt man nun Wasserstoff einwirken, so zeigen die Kohlenstoffatome das Bedürfniss ihre freien Valenzen wieder zu befriedigen. Alle Kohlenstoffatome sind im Innern des Moleküls an dasselbe Element gebunden; es ist also leicht ersichtlich, dass durch Was-

[1] Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. I, 133.

[2] Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. II, 111.

serstoffanlagerung ein und dieselbe normale Säure regenerirt werden muss.

Führt man dagegen in die freien Stellen Brom ein, so ist der Kohlenstoff im Innern des Moleküls an verschiedene Elemente, zum Theil an Brom, zum Theil an Wasserstoff gebunden und es entstehen, je nachdem Brom die einen oder anderen freien Valenzen befriedigt, verschiedene Bromadditionsprodukte. An einem anderen Orte[1] modifizirt Kekulé seine Ansicht dahin : Um die verschiedenen Fälle der Isomerie zu erklären, muss man sowohl doppelte Bindung, als auch freie Valenzen annehmen. Er begründet dies noch dadurch, dass die Bildung von Additionsprodukten bei doppelter Bindung der Kohlenstoffatome schwieriger, dagegen beim Vorhandensein freier Valenzen leichter vor sich ginge. So nahm er z. B. bei Ita- und Citraconsäure freie Valenzen an, während er der Mesaconsäure doppelte Bindung zuschrieb, da letztere schwieriger mit Brom oder Bromwasserstoffsäure Additionsprodukte eingeht. Jedoch auch diese Lücken-Theorie wurde bald wieder verlassen ; denn die meisten Chemiker betrachteten Verbindungen mit freien Valenzen als nicht existenzfähig. Zu Gunsten dieser Ansicht spricht hauptsächlich die Nichtisolirbarkeit des Methylens und Aethylidens.

Auf der andern Seite haben wir aber die Thatsache, dass Verbindungen mit freien Valenzen existiren können ; ich brauche nur an das Kohlenoxyd zu erinnern. Es schlossen sich natürlich auch nicht alle Chemiker dieser weit verbreiteten Ansicht an.

So hat sich Carstanjen[2] in seinen Arbeiten über unge-

[1] Zeitschrift für Chemie. N. F., 1867, 651.

[2] Journal für prakt. Chem. 1871, 419.

sättigte Kohlenwasserstoffe für das Vorkommen freier Valenzen ausgesprochen.

In neuerer Zeit ist es besonders Fittig, welcher das Vorhandensein freier Valenzen befürwortet.

Bei früheren Arbeiten über ungesättigte Verbindungen kam es den betreffenden Chemikern hauptsächlich darauf an, die Additionsprodukte zu erhalten; sie beobachteten dabei jedoch nicht die Bedingungen, unter welchen die Addition stattfand. Fittig dagegen führte eine Reihe von Versuchen mit ungesättigten Verbindungen aus, indem er die Addition an letztere unter möglichst gleichen Bedingungen vor sich gehen liess, um sich so durch das Verhalten der verschiedenen Isomeren — ob die Addition leichter oder schwieriger vor sich gehe — von vorn herein einen Anhaltspunkt über die Natur der betreffenden Verbindungen zu verschaffen.

Er fand nun, dass eine Anzahl von Säuren, welche bei früheren Darstellungen der Additionsprodukte mit Brom oder Bromwasserstoffsäure auf höhere Temperatur erhitzt worden waren, schon bei gewöhnlicher Temperatur Additionsprodukte eingehen; andere Säuren thun dies nur bei höherer Temperatur, wie Fumarsäure und Mesaconsäure, wieder andere liefern überhaupt keine Additionsprodukte, z. B. Brenzterebinsäure und Aconsäure.

Durch seine Versuche über Fumarsäure und Maleïnsäure, sowie die ihnen homologen Ita-, Citra- und Mesaconsäure, hat Fittig[1] mit grosser Schärfe nachgewiesen, dass man zur Erklärung der Isomerieverhältnisse dieser Säuren sowohl doppelte Bindung als auch freie Valenzen anzunehmen hat, da nach der bisherigen Annahme, dass

[1] Ann. Chem. Pharm. 188, 42.

keine Verbindungen mit freien Valenzen vorkommen könnten, sich die Reactionen dieser Säuren überhaupt nicht erklären lassen.

Um einen weiteren Beitrag zur Kenntniss des Verhaltens ungesättigter Säuren zu liefern, hat Herr Professor Fittig mir das Studium der Brom- und Bromwasserstoffadditionsprodukte der beiden isomeren, im Römisch-Kamillenöl vorkommenden Säuren, der Angelicasäure und der Tiglinsäure, übertragen.

Die Angelicasäure wurde zuerst von Buchner[1] aus der Wurzel der Angelica Archangelica dargestellt und später von Meyer[2] und Zenner etwas näher untersucht. Gerhardt[3] erhält sie zuerst bei seinen Untersuchungen über ätherische Oele aus dem Römisch-Kamillenöl. Schlippe[4] glaubte bei seiner Untersuchung des Crotonöls ebenfalls Angelicasäure als Bestandtheil desselben aufgefunden zu haben.

Es stellte sich jedoch durch die Untersuchung von Geuther[5] und Frölich heraus, dass Schlippe nicht Angelicasäure, sondern die ihr isomere Tiglinsäure unter Händen gehabt hat.

Eine Angabe von Demarçay[6], dass Angelicasäure mit Brom dasselbe Additionsprodukt liefere wie Methylcrotonsäure, und dass durch Destillation dieses Dibromids die Angelicasäure in die ihr isomere Methylcrotonsäure übergehe, veranlasste Herrn Professor Fittig, Herrn Kopp eine genauere Untersuchung der Angelicasäure vornehmen zu lassen.

[1] Ann. Chem. Pharm. 42, 226.
[2] Ann. Chem. Pharm. 55, 317.
[3] Ann. Chem. Pharm. 67, 237.
[4] Ann. Chem. Pharm. 105, 25.
[5] Zeitschrift f. Chemie, N. F., 1870, 549.
[6] Compt. rend. 80, 1400.

Hierdurch wurde nun vor allen Dingen festgestellt, dass im Römisch-Kamillenöl neben der Angelicasäure die ihr isomere Tiglinsäure vorkommt; ferner, dass der Schmelzpunkt der Angelicasäure bei 45° und ihr Siedepunkt bei 185° liegt und nicht, wie früher angenommen wurde, bei 191°; die Tiglinsäure dagegen schmilzt bei 64°,5 und siedet bei 198°.

Demarçay[1] bestreitet, dass die beiden isomeren Säuren neben einander fertig gebildet im Römisch-Kamillenöl vorkommen; es ist jedoch neuerdings durch Köbig[2], welcher das Oel durch fractionirte Destillation zerlegte, mit Sicherheit nachgewiesen worden, dass die Aether der beiden Säuren in dem Oel vorhanden sind.

Um nun ein genaueres Studium der Additionsprodukte vornehmen zu können, lag es mir daran, eine grössere Quantität von beiden Säuren darzustellen.

Darstellung der Angelicasäure und Tiglinsäure aus dem Römisch-Kamillenöl.

Als praktischste und zugleich ergiebigste Darstellungsweise der beiden Säuren erwies sich das Verseifen des Kamillenöls mit alkoholischem Kali. Es wurden zu diesem Zwecke je 100 gr. des Oels mit 200 gr. Alkohol und 56 gr Kalihydrat in grösseren Kolben 12-14 Stunden auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Hierauf wird der Alkohol durch Destillation möglichst entfernt und die zurückbleibende Masse mit Wasser versetzt, um die bei der Verseifung entstandenen Alkohole mit den Wasser-

[1] Compt. rend. 83, 906.

[2] Inaugural-Dissert. Strassburg 1878.

dämpfen überzudestilliren; diese Destillation muss so lange fortgesetzt werden, bis ein völlig klares und von Oeltropfen freies Destillat erhalten wird. Der Rückstand wird nun mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, und die so frei gemachten Säuren gehen beim Kochen mit den Wasserdämpfen über; man erhält sie als gelbliches auf dem Wasser schwimmendes Oel, welches abgehoben und gesammelt wird.

Der Destillationsprocess wird dann unterbrochen, wenn das Uebergehende keine saure Reaction mehr zeigt. Um die noch in dem Wasser gelöste, ziemlich beträchtliche Menge Säure zu gewinnen, neutralisirt man das gesammte wässrige Destillat mit kohlensaurem Natrium, dampft zur Trockne und versetzt das so erhaltene Natriumsalz mit kalter Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist; das Säuregemisch scheidet sich als Oel ab.

Bei der Destillation der Säuren mit Wasserdämpfen schieden sich gegen Ende der Operation, als die Säuren schon ziemlich spärlich übergingen, sowohl in dem Kühler als auch in dem Destillat, schön ausgebildete nadelförmige Krystalle ab, ganz von dem Aussehen der Tiglinsäure. Dieselben wurden herausgenommen, zwischen Fliesspapier abgepresst und getrocknet. Sie zeigten den Schmelzpunkt 64° und wurden dadurch als Tiglinsäure characterisirt.

Dieses Auftreten von Tiglinsäure ist daher ein weiterer Beweis für das Vorkommen der beiden Säuren neben einander im Römisch-Kamillenöl. Es kann hier nicht die Umwandlung der Angelicasäure in Tiglinsäure angenommen werden, etwa wie Demarçay meint, durch concentrirte Schwefelsäure, da die Flüssigkeit im Destillationsgefässe durch fortwährenden Zusatz von neuem Wasser in dem gehörigen Grade der Verdünnung erhalten wurde.

Die Ausbeute, welche ich durch diese Darstellungsweise erzielte, war eine recht befriedigende; aus 300 gr. Römisch-Kamillenöl wurde nahe an 150 gr. Säuregemisch erhalten, das hauptsächlich aus Angelicasäure und Tiglinsäure bestand; niedriger siedende Produkte waren nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Ich versuchte nun zunächst die beiden Säuren durch fractionirte Destillation zu trennen. Dies Verfahren erwies sich jedoch als unpraktisch. Während aus den der Tiglinsäure entsprechenden Destillaten sich Tiglinsäure in grosser Menge abschied, erhielt ich aus Fractionen, die ungefähr den Siedepunkt der Angelicasäure zeigten, kaum nennenswerthe Ausscheidungen.

Da, wie früher schon beobachtet worden war, die Angelicasäure bei längerem Erhitzen in Tiglinsäure übergeht, so war zu befürchten, dass bei fortgesetztem Fractioniren die Ausbeute an Angelicasäure immer geringer würde; es musste desshalb ein anderer Weg der Trennung eingeschlagen werden.

Durch die verschiedene Löslichkeit der Calciumsalze war eine geeignete Trennungsmethode an die Hand gegeben. Tiglinsaures Calcium ist in kaltem Wasser schwer löslich, während das Calciumsalz der Angelicasäure äusserst leicht löslich ist. In der Wärme dagegen verhalten sie sich gerade umgekehrt; erwärmt man eine concentrirte Lösung beider Salze auf 60-70°, so scheidet sich bei dieser Temperatur reines angelicasaures Calcium aus, während tiglinsaures Calcium völlig in Lösung bleibt.

Ich neutralisirte daher das ganze Säuregemisch mit kohlensaurem Calcium und erzielte durch fractionirte Krystallisation eine scharfe Trennung beider Salze. Als ich darauf mit Salzsäure zersetzte, schieden sich die Säuren rein ab; ich erhielt von beiden ungefähr gleiche Mengen.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Tiglinsäure.

Tiglinsäure wurde in einem mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenen Cylinder mit reiner farbloser, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zusammengebracht. Beim Umschütteln löste sie sich ziemlich leicht zu einer klaren Flüssigkeit, und nach fünftägigem Stehen hatte sich eine krystallinische Masse ausgeschieden.

Dieselbe wurde durch Glaswolle filtrirt, gut abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und neben Aetzkali und Schwefelsäure getrocknet. Beim Umkrystallisiren aus wasserfreiem Schwefelkohlenstoff schieden sich farblose tafelartige monosymmetrische Krystalle aus, welche den constanten Schmelzpunkt 66-66°,5 zeigten.

Eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,3843 gr. Substanz gaben 0,4002 gr. Ag Br.

Berechnet	Gefunden
für $C^5 H^9 Br O^2$	
Br = 44,20	44,31.

Es hatte sich also glatt durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure eine Monobromvaleriansäure gebildet. Um an die Entstehung dieses Additionsproduktes zu erinnern, will ich dasselbe mit Bromhydrotiglinsäure bezeichnen. Die Ausbeute an Säure betrug 87 pCt. der theoretischen Menge.

Folgende, sowie die übrigen in dieser Arbeit vorliegenden krystallographischen Untersuchungen wurden auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. P. Groth, durch die Herren Dr. Bücking und

Schimper ausgeführt. Ich ergreife mit Freuden diese Gelegenheit, den genannten Herren meinen besten Dank auszusprechen.

«Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen System an.

Das Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 1{,}6864 : 1 : 1{,}7744$$
$$\beta = 80^\circ 41'$$

Beobachtet wurden folgende Flächen:

$a = {}^{\infty}_{\mathrm{T}}\infty$ (100), $c = o\,P$ (001), $r = \frac{1}{2}{}^{\mathrm{P}}_{\infty}$ (102),
$m = \infty P$ (110), $o = -P$ (111), $s = +P$ ($\bar{1}11$).

Die beiden letzten Flächen sind nicht immer vorhanden, oft nur als Schimmer.

Messungen.

	Beobachtet.	Berechnet.
100 : 001	80°41′	—
102 : 001	25°34′	—
110 : 100	59°	—
110 : 001	85°20′	85°13′
111 : 001	60°50′	60°6′
111 : $\bar{1}$00	65°40′	66°7′
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	26°38′	26°49′

Spaltbarkeit ist vollkommen nach a.»

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Angelicasäure.

Lässt man Bromwasserstoffsäure auf Angelicasäure unter denselben Bedingungen einwirken, wie es bei der Tiglinsäure geschah, so löst sich dieselbe ebenfalls in der Kälte, jedoch etwas schwieriger als letztere. Die Abscheidung eines krystallinischen Produktes erfolgte erst nach zehn Tagen. Dasselbe wurde abfiltrirt, gut abgesaugt und nach dem Trocknen neben Aetzkali und Schwefelsäure aus wasserfreiem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die erste und zweite Ausscheidung aus dieser Lösung lieferte Krystalle genau von dem Habitus derjenigen, welche durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Tiglinsäure erhalten worden waren. Ihr Schmelzpunkt stimmte mit dem für letztere Verbindung angegebenen überein; sie schmolzen ebenfalls constant bei 66-66°,5. Auch die krystallographische Untersuchung constatirte die Identität beider.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2714 gr. Substanz gaben 0,2827 gr. Ag Br.

Berechnet	Gefunden
für $C^5 H^9 Br O^2$	
Br = 44,20	44,32.

Die weiteren Ausscheidungen aus der noch restirenden Mutterlauge waren kein einheitliches Produkt. Nach sehr häufigem Umkrystallisiren gelang es mir endlich eine kleine Menge glänzender Krystalle von prismatischer Form zu isoliren, welche beim Liegen an der Luft matt wurden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 58°. Es dürfte dies wohl das eigentliche Additionsprodukt von

Bromwasserstoffsäure an Angelicasäure sein. Leider gelang es mir nicht, eine zur Untersuchung hinreichende Menge rein zu erhalten; ich musste desshalb auf ein genaueres Studium dieser Verbindung verzichten.

Hier zeigte sich also die merkwürdige Erscheinung, dass der grösste Theil der Angelicasäure schon in der Kälte eine molekulare Umwandlung zu Tiglinsäure erlitten und sich dann durch weitere Einwirkung das Additionsprodukt der Tiglinsäure, die Bromhydrotiglinsäure, gebildet hatte.

Verhalten der Bromhydrotiglinsäure beim Kochen mit Wasser.

Kocht man die Bromhydrotiglinsäure mit Wasser am Rückflusskühler (1 Thl. Säure mit 10 Thl. Wasser), so schmilzt sie anfangs zu einer schweren öligen Flüssigkeit zusammen. Kurze Zeit im Sieden erhalten, löst sich dieses Oel vollständig klar im Wasser auf. Nach vierstündigem Erhitzen wurde die Operation unterbrochen. In der erkalteten Flüssigkeit hatten sich Krystalle abgeschieden, welche das Aussehen der Tiglinsäure zeigten. Nachdem sie abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und getrocknet waren, zeigten sie den Schmelzpunkt 64°; eine Prüfung auf Brom ergab die Abwesenheit desselben. Es war also Tiglinsäure regenerirt worden.

Um zu untersuchen, ob sich noch andere Produkte bei dieser Reaction gebildet hatten, wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Uebergehende zeigte saure Reaction. Mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, schieden sich krystallinische Massen ab vom Aussehen

des tiglinsauren Calciums. Beim Zersetzen mit Salzsäure schied sich aus diesem Salz reine Tiglinsäure vom Schmelzpunkt 64° aus.

Der Destillationsrückstand wurde mit Aether ausgezogen und hinterliess nach dem Verdunsten des letzteren eine Flüssigkeit von Syrupconsistenz, welche aber ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte.

Eine Oxysäure, welche ich auf diese Weise zu erhalten hoffte, hatte sich hierbei nicht oder wenigstens in nur ganz untergeordneter Menge gebildet. Durch Bromwasserstoffabspaltung war Tiglinsäure einfach regenerirt worden. Ueberhaupt gelang es mir im Verlauf dieser ganzen Untersuchung nicht, auf irgend eine Art nachweisbare Mengen einer Oxysäure zu erhalten. Es scheinen diese Additionsprodukte jedenfalls bei den Bedingungen, unter welchen ich meine Versuche ausführte, keine grosse Neigung zu haben, Brom gegen Hydroxyl auszutauschen.

Beim Kochen der Säure mit Wasser nahm ich am offenen Ende des Kühlers das Entweichen eines Gases von unangenehmem Geruche wahr, welches angezündet mit schwach leuchtender Flamme brannte; ebenso konnte ich entweichende Kohlensäure nachweisen.

Es war daher anzunehmen, dass neben der Regeneration der Tiglinsäure noch eine andere Zersetzung vor sich ginge.

Der Versuch wurde desshalb in folgender Weise abgeändert: Ein Theil der Bromhydrotiglinsäure wurde mit der fünffachen Menge Wasser in eine Glasröhre eingeschlossen und dreissig Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Die Reaction war dann beendet, als das Oel, welches sich anfangs unter dem Wasser angesammelt hatte, völlig verschwunden war. Nach dem Erkalten schieden sich zolllange Krystalle in der Flüssigkeit ab,

deren Aussehen auf Tiglinsäure schliessen liess, während sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine leicht bewegliche Oelschichte abgesetzt hatte.

Ich vermuthete, dass sich hier durch Abspaltung von Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure ein Butylen gebildet habe.

Nach neueren Untersuchungen ist die Tiglinsäure identisch mit der Methylcrotonsäure. Ebenso gelang es mir, wie später noch erwähnt werden wird, aus der Bromhydrotiglinsäure durch Austausch des Broms gegen Wasserstoff, eine Säure zu erhalten, welche in ihren Eigenschaften mit der von Saur[1] und Schmidt[2] dargestellten Methyläthylessigsäure gut übereinstimmt. Es wird der Tiglinsäure alsdann die Formel

$$\begin{matrix} CH^3 - CH \\ CH^3 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup C - CO - OH$$

und dem durch Bromwasserstoffsäure erhaltenen Additionsprodukte höchst wahrscheinlich die Formel

$$\begin{matrix} CH^3 - CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup CBr - CO - OH$$

zukommen.

Nach vorstehender Constitutionsformel ist die Bildung von zwei Kohlenwasserstoffen möglich. Dem einen würde bei Annahme von freien Valenzen folgende Constitution zukommen:

$$CH^3 - CH^2 - \underset{\|}{C} - CH^3$$

während bei der Bildung des anderen eine analoge Umlagerung des Wasserstoffs, wie bei der Entstehung des

[1] Ann. Chem. Pharm. 188, 263.

[2] Ann. Chem. Pharm. 191, 118.

Aethylens aus Aethylidenchlorid angenommen werden müsste. Letzterer Kohlenwasserstoff müsste die Formel

$$CH^3 - CH = CH - CH^3$$

haben und identisch mit dem Pseudobutylen sein.

Der niedrige Siedepunkt der Butylene liess eine Untersuchung des Kohlenwasserstoffs selbst als ungeeignet erscheinen. Ich suchte daher durch Einleiten in Brom das Bromür zu erhalten. Die ganze Röhre wurde gut abgekühlt und nach Vorlegen eines Liebig'schen Kaliapparates, der mit Brom gefüllt war, die Capillare der Röhre geöffnet. Es machte sich ein ziemlich starker Druck bemerkbar, das Brom absorbirte einen Theil des Gases unter Erwärmen, und ein anderer Theil, Kohlensäure, ging unabsorbirt hindurch. Durch Schütteln mit Natronlauge entfernte ich das überschüssige Brom, und das gebildete Bromür schied sich als schwach gelblich gefärbtes Oel ab. Die ganze Flüssigkeitsmenge wurde hierauf der Destillation unterworfen. Das Bromür ging mit den ersten Wasserdämpfen über und sammelte sich auf dem Boden der Vorlage an. Nachdem nun das mit übergegangene Wasser möglichst abgehoben war, wurde das Produckt mit Chlorcalcium getrocknet. Es stellte so eine farblose angenehm riechende Flüssigkeit dar.

Bei der Destillation konnte ich jedoch keinen constanten Siedepunkt erhalten. Wegen der geringen Menge des Produktes musste ich mich mit einem zweimaligen Fractioniren begnügen.

Der grösste Theil der Flüssigkeit ging zwischen 149-155° über. Dieser Siedepunkt liegt allerdings in der Nähe desjenigen des Pseudobutylenbromürs, welches bei 159° siedet, konnte jedoch nicht als entscheidend für die Ent-

stehung des letzteren angenommen werden. Die Unregelmässigkeit im Sieden mag vielleicht daher kommen, dass durch all zu lange Berührung mit Brom letzteres weiter substituirend auf das Bromür eingewirkt hat, was ich auch durch folgende Brombestimmungen bestätigt fand:

I. 0,2057 gr. Bromür gaben 0,3740 gr. Ag Br.

II. 0,2085 gr. gaben 0,3812 gr. Ag Br.

Berechnet	Gefunden
für $C^4 H^8 Br^2$	I. 77, 34
Br. = 74, 07	II. 77, 79.

Dass sich jedoch wirklich das Pseudobutylen aus der Bromhydrotiglinsäure bildet, bestätigte mir ein später anzuführender Versuch.

Die Krystalle, welche in der von dem Kohlenwasserstoffe getrennten Flüssigkeit ausgeschieden waren, erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt (64°) als Tiglinsäure. Ebenso erhielt ich aus der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit, nachdem sie der Destillation unterworfen, und das übergehende saure Destillat mit kohlensaurem Calcium neutralisirt worden war, Ausscheidungen von tiglinsaurem Calcium.

Aus dem Destillationsrückstand dagegen konnte durch Ausschütteln mit Aether nichts mehr isolirt werden.

Es waren hier also zwei Processe neben einander verlaufen. Die Hauptreaction bestand in der Regenerirung der Tiglinsäure nach der Formel:

$$C^4 H^8 Br—CO—OH = C^4 H^7—CO—OH + H Br;$$

während das Butylen nur in geringer Menge als Nebenprodukt nach der Formel:

$$C^4 H^8 Br—C O—O H = C^4 H^8 + CO^2 + H Br$$

enstanden war.

Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf Bromhydrotiglinsäure.

Nach dem vorhergehenden Versuche war es mir von Interesse, das Verhalten der Säure gegen kohlensaures Natrium zu untersuchen.

5 gr. der Säure wurden mit Wasser und kohlensaurem Natrium (ein Molekül Säure auf ein Molekül kohlensaures Natrium) in eine Röhre eingeschlossen. Es trat sofort eine heftige Entwicklung von Kohlensäure ein, während eine andere Einwirkung vor der Hand nicht wahrgenommen werden konnte. Nach 12 Stunden hatte sich jedoch auf der Oberfläche des Wassers eine leicht bewegliche, schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit abgesetzt. Als keine Zunahme derselben mehr bemerkbar war, legte ich, wie früher schon angegeben, einen Liebig'schen Kaliapparat, der mit Brom gefüllt war, vor, und öffnete darauf die Röhre. Ein grosser Theil des entweichenden Gases wurde vom Brom zurückgehalten. Durch sofortiges Behandeln mit Natronlauge schied sich wieder ein schweres Oel ab, welches, als die Flüssigkeit der Destillation unterworfen wurde, mit den ersten Wasserdämpfen überging. Vom Wasser abgehoben und mit Chlorcalcium

getrocknet, ging die ganze Flüssigkeit zwischen 156-158° über.

0,2245 gr. Bromür gaben 0,3915 gr. Ag Br.

Berechnet	Gefunden
für $C^4 H^8 Br^2$	
Br. = 74,07	74,16.

Ich hatte also jedenfalls hier das Bromür der Pseudobutylens unter Händen. Die Bildung des Kohlenwasserstoffs verläuft beinah quantitativ. Aus 5 gr. der Bromhydrotiglinsäure erhielt ich nahezu 4 gr. Bromür, während die Theorie 5,98 gr. verlangt.

Die von dem Kohlenwasserstoff getrennte, mit Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit lieferte bei der Destillation nur ein schwach saures Destillat, welches mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, eine geringe Ausscheidung von tiglinsaurem Calcium gab.

Auch bei dieser Reaction verlaufen zwei Processe neben einander. Die Produkte sind dieselben, wie bei der Zersetzung mit Wasser; jedoch resultirt hier vorzugsweise Kohlenwasserstoff, während dort hauptsächlich Tiglinsäure regenerirt wird.

Analoge Zersetzungen sind schon mehrfach beobachtet worden: so erhielt Binder[1], durch Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf Hydrobromzimmtsäure, Styrol, und Perkin[2], welcher die Versuche mit einigen Homologen der Hydrobromzimmtsäure ausführte, stellte auf diese Art die dem Styrol homologen Kohlenwasserstoffe dar.

Letzterer[3] glaubt bei der Behandlung der gebromten

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1877, 519.

[2] Journ. of the chem. Society 1877, II, 660.

[3] Journ. of the chem. Society 1877, II, 672.

Säure mit kohlensaurem Natrium als erstes Produkt der Einwirkung die Bildung eines Natriumsalzes nicht annehmen zu dürfen. Er erklärt die Entstehung der Kohlenwasserstoffe dadurch, dass in Folge der grossen Verwandtschaft der Bromwasserstoffsäure zum Natrium, erstere aus der Säure austräte und sich in Folge dessen die Zersetzung auf die Carboxylgruppe erstrecke, aus welcher sich Kohlensäure abspalte.

Er gründet seine Ansicht darauf, dass auch dann Kohlenwasserstoffe gebildet werden, wenn statt des kohlensauren Natriums andere Verbindungen angewendet werden, welche grosse Verwandtschaft zu Bromwasserstoffsäure besitzen. Ich glaube jedoch, dass man die Entstehung der Kohlenwasserstoffe auf die anfängliche Bildung eines Natriumsalzes zurückführen muss. Vergleicht man die Zersetzung der gebromten Säure durch Wasser mit derjenigen durch kohlensaures Natrium, so sieht man leicht ein, dass bei beiden Versuchen die Hauptreactionen ganz von einander verschieden sind. Bei ersterer Zersetzung wird durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Wiederherstellung doppelter Bindung Tiglinsäure regenerirt, während bei der zweiten Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure austreten und der Kohlenwasserstoff gebildet wird. Würde nun der alleinige Austritt von Bromwasserstoffsäure eine tiefer greifende Einwirkung hervorrufen und sich in Folge dessen die Zersetzung auch auf die Carboxylgruppe erstrecken, so müsste bei der Zersetzung mit Wasser der Kohlenwasserstoff ebenfalls als Hauptprodukt entstehen, was aber nicht der Fall ist. Bei der Behandlung mit kohlensaurem Natrium ist jedoch die Einwirkung eine ganz andere. Der Wasserstoff der Carboxylgruppe wird durch Natrium ersetzt. In Folge der grossen Verwandtschaft des Natriums zum Brom treten

beide unter Bildung von Bromnatrium aus. Es findet also hier zugleich mit dem Austritt des Broms die Zersetzung der Carboxylgruppe statt, woraus dann die Bildung des Kohlenwasserstoffs und die minimal zurückgebildete Menge von Tiglinsäure leicht verständlich ist.

Einwirkung von kohlensaurem Natrium auf die aus Angelicasäure erhaltene Bromhydrotiglinsäure.

Zur Identifizirung der durch Bromwasserstoffsäure aus Angelicasäure erhaltenen Bromhydrotiglinsäure mit der aus Tiglinsäure dargestellten wurde das Verhalten derselben gegen kohlensaures Natrium untersucht. 5 gr. der Säure wurden auf gleiche Weise, wie bei dem vorhergehenden Versuche angegeben, mit kohlensaurem Natrium behandelt. Die Operation wurde nur dahin abgeändert, dass die Röhre in welcher die Zersetzung stattfand, direct mit einem Liebig'schen Kaliapparat verbunden wurde, so dass der sich bildende Kohlenwasserstoff sofort in Brom eingeleitet wurde. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, erwärmte ich noch kurze Zeit gelinde, um den noch in der Röhre zurückgebliebenen Theil des Kohlenwasserstoffs auszutreiben. Der Inhalt des Kaliapparates wurde nun zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Natronlauge versetzt; es schied sich das gebildete Bromür als schweres Oel ab. Bei der Destillation der gesammten Flüssigkeit ging das Bromür mit den ersten Wasserdämpfen über. Vom Wasser befreit und mit Chlorcalcium getrocknet zeigte es denselben Siedepunkt, wie das im vorhergehenden Versuche erwähnte Bromür. Die ganze Flüssigkeit ging

zwischen 156-158° über. Eine Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0,2740 gr. Bromür gaben 0,2246 gr. CO^2 und 0,0966 gr. H^2O.

		Berechnet		Gefunden
C^4	= 48	22,22		22,35
H^8	= 8	3,71		3,91
Br^2	= 160	74,07		—
	216	100,00		

Aus dieser Zersetzung ist daher ersichtlich, dass die beiden durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Tiglinsäure und Angelicasäure erhaltenen Additionsprodukte dasselbe Pseudobutylen liefern, und in Folge dessen als identisch aufgefasst werden müssen.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromhydrotiglinsäure.

25 gr. Säure wurden in einem grösseren Kolben mit Wasser übergossen und unter Abkühlung nach und nach die dreifache theoretisch nöthige Menge Natriumamalgam zugesetzt. Um die Einwirkung der entstehenden Natronlauge zu verhindern, neutralisirte ich von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure. Nach beendeter Einwirkung wurde mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Als die Destillation, welche anfangs ein stark saures Produkt lieferte, so lange fortgesetzt war, bis keine saure Flüssigkeit mehr überging, neutralisirte ich das Destillat mit kohlensaurem Baryum und überliess es der freiwilli-

gen Verdunstung im Exsiccator. Ich erhielt jedoch einen dicken Syrup, aus welchem sich nach vierwöchentlichem Stehen noch nichts abgeschieden hatte. Da tiglinsaures Baryum gut krystallisirt, so konnte die erhaltene flüchtige Säure nicht mehr der Reihe der Acrylsäure angehören; es war also das Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht und die Tiglinsäure auf diesem Wege in die ihr entsprechende, zwei Wasserstoffatome mehr enthaltende Valeriansäure übergegangen. Das Verhalten dieses Bariumsalzes entspricht ganz den Beobachtungen, welche Saur über das gleiche Salz der Methyläthylessigsäure machte, und ich konnte annehmen, dass nach der Constitution der Tiglinsäure eine Säure entstanden war, welche mit der Methyläthylessigsäure identisch sei. Mit einigen geringen Abweichungen bestätigten mir dies folgende Versuche vollkommen.

Das Bariumsalz wurde mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene Säure abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging fast die ganze Menge constant bei 177° (Quecksilber ganz in Dampf) über. Saur dagegen fand den Siedepunkt der Methyläthylessigsäure bei 173°, und Schmidt bei 173-175°.

Die so erhaltene Säure stellte ein dünnflüssiges, schwach nach Valeriansäure riechendes Liquidum dar. In Wasser ist sie sehr wenig löslich und wird bei — 19° noch nicht fest. Das spec. Gewicht fand ich bei 21° zu 0,941.

In Folge der Entstehung dieser Säure aus Tiglinsäure, will ich sie Hydrotiglinsäure nennen.

[1] Ann. Chem. Pharm. 188, 265.

Durch einige Elementaranalysen überzeugte ich mich von der Reinheit der Säure:

I. 0,2188 gr. Säure gaben 0,4689 gr. CO^2 und 0,1920 gr. H^2O.
II. 0,2484 gr. gaben 0,5312 gr. CO^2 und 0,2168 gr. H^2O.
III. 0,2321 gr. gaben 0,4972 gr. CO^2 und 0,2051 gr. H^2O.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C^5	= 60	58,82	58,45	58,32	58,42
H^{10}	= 10	9,80	9,73	9,70	9,82
O^2	= 32	31,37	—	—	—
	102	99,99			

Hydrotiglinsaures Calcium.

Die freie Säure wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, die Flüssigkeit vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt, auf dem Wasserbade eingeengt und im Exsiccator neben Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Es schieden sich farblose, glänzende Krystalle in langen Nadeln aus, welche in Wasser ziemlich leicht löslich waren. Dieselben zeigten an der Luft grosse Neigung zu verwittern. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0,4408 gr. Substanz verloren bei 100° 0,1168 gr. H^2O;
II. 0,2513 gr. verloren bei 100° 0,0693 gr. H^2O.
I. 0,1665 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0935 gr. $CaSO^4$;
II. 0,1820 gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1035 gr. $CaSO^4$.

Berechnet für $(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$:	Gefunden I.	II.
H^2O = 27,10	26,49	27,57
Ca = 16,53	16,52	16,72.

Saur gibt bei der Untersuchung des von ihm dargestellten Calciumsalzes keinen Wassergehalt an. Er verwendet zur Analyse die exsiccatortrockne Substanz; es ist daher leicht möglich, dass durch Stehen neben Schwefelsäure das Salz sein Wasser vollständig abgegeben hatte.

Hydrotiglinsaures Silber

wird erhalten durch Fällen des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber, als weisser, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in heissem etwas leichter. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt es sich leicht rein in weissen federförmigen Krystallen erhalten. Am Licht ist es ziemlich beständig; einmal in trocknem Zustande, wird es von Wasser nur schwer wieder benetzt.

0,1995 gr. des bei 60° getrockneten Salzes gaben 0,1030 gr. Ag. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2026 gr. gaben 0,2160 gr. CO^2 und 0,0781 gr. H^2O;
II. 0,2835 gr. gaben 0,2970 gr. CO^2 und 0,1118 gr. H^2O.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C^5 =	60	28,71	29,07	28,57
H^9 =	9	4,30	4,34	4,37
Ag =	108	51,68	51,62	—
O^2 =	32	15,31	—	—
	209	100,00.		

Hydrotiglinsäure-Aethyläther.

Man erhält diesen Aether, wenn man ein Gemisch der Hydrotiglinsäure mit absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann der gebildete Aether aus. Um ihn von der beigemengten Säure zu befreien, wird er abgehoben, zuerst mit kohlensaurem Natrium, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet.

Der Aether stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von angenehm obstartigem Geruche. Sein Siedepunkt wurde genau bei 133°,5 (Quecksilber ganz in Dampf) gefunden.

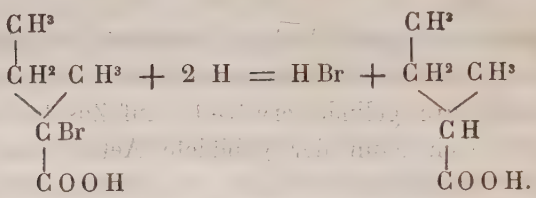
0,2543 gr. des Aethers gaben 0,6011 gr. CO^2
und 0,2475 gr. H^2O.

		Berechnet	Gefunden
C^7	= 84	64,61	64,45
H^{14}	= 14	10,77	10,81
O^2	= 32	24,62	—
	130	100,00.	

Wie vorstehende Daten beweisen, besteht also nur eine geringe Differenz im Siedepunkt und dessgleichen im Wassergehalt des Calciumsalzes, bei den von Saur und mir erhaltenen Säuren; ich glaube desshalb, dass die Methyläthylessigsäure als identisch mit der Hydrotiglinsäure aufzufassen ist.

Die Ueberführung der Bromhydrotiglinsäure in Hydro-

tiglinsäure war also glatt nach folgender Gleichung verlaufen:



Aus der bei der Destillation der Hydrotiglinsäure mit Wasserdämpfen zurückgebliebenen Flüssigkeit schied sich beim Erkalten eine Säure in weissen körnigen Krystallen aus. Dieselbe wurde abfiltrirt und die noch in der Flüssigkeit gelöste Menge durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die so erhaltene Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heissem. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, schied sie sich als weisses Krystallpulver ab. Bei weiterem freiwilligen Verdunsten der Lösung bildeten sich wieder die vorher beobachteten körnigen Krystalle, welche sich mit dem krystallinischen Pulver als identisch erwiesen. Einen constanten Schmelzpunkt konnte ich jedoch mit diesem Produkt nicht erhalten, es begann bei 180° zu schmelzen und war erst bei 198° völlig flüssig. Da ich bei der Elementaranalyse dieser Säure die Bemerkung machte, dass dieselbe sublimirte, so versuchte ich durch Sublimation zwischen Uhrgläsern ein besser schmelzendes Produkt zu erhalten; aber auch die so erhaltene Säure schmolz noch innerhalb 10 Graden von 184-194°. Dieser hohe Schmelzpunkt und ihre schwere Löslichkeit in Wasser liessen keine Oxysäure in ihr vermuthen.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1762 gr. Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,3832 gr. CO^2 und 0,1475 gr. H^2O.

Dies entspricht:

$$C = 59{,}30$$
$$H = 9{,}26$$

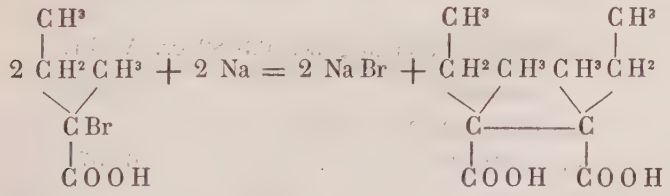
Diese Zahlen passen aber auf die Formel

$$C^{10}H^{18}O^4$$

Berechnet.

$$C^{10} = 59{,}41$$
$$H^{18} = 8{,}91$$
$$O^4 = 31{,}68$$
$$100{,}00$$

Es ist leicht möglich, dass sich beim Behandeln der Bromhydrotiglinsäure mit Natriumamalgam unter Austritt von Brom und Bildung von Bromnatrium, 2 Säurereste an einander gelagert hatten und so eine Isomere der Sebacinsäure entstanden war.



Es wäre diese Reaction derjenigen analog, nach welcher Wislicenus aus β-Jodpropionsäure durch Erhitzen mit Silber die Adipinsäure erhielt. Leider erlaubte mir

die geringe Menge Substanz nicht, diese Säure näher zu untersuchen; ich muss es daher dahin gestellt sein lassen, ob ich wirklich eine Isomere der Sebacinsäure unter Händen hatte.

Einwirkung von Brom auf Tiglinsäure.

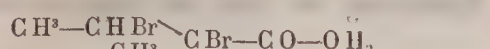
Tiglinsäure wurde in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und tropfenweise die theoretisch berechnete Menge Brom, welche ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst war, unter guter Abkühlung zugesetzt. Die Einwirkung ging ziemlich langsam vor sich; erst nach $1\frac{1}{2}$ tägigem Stehen war die Farbe des Broms fast ganz verschwunden; Bromwasserstoffsäure trat dabei nur in ganz geringer Menge auf. Als die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, blieb ein festes Dibromid zurück, dessen Menge fast genau der theoretischen entsprach. Aus wasserfreiem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, erhielt ich kleine glänzende, dem asymmetrischen System angehörende Krystalle. Etwas abweichend von den früheren Angaben fand ich den Schmelzpunkt derselben bei 86-86°,5.

0,2545 gr. Dibromid gaben 0,3683 gr. Ag Br.

Berechnet	Gefunden
für $C^5 H^8 Br^2 O^2$	
Br = 61,54	61,57.

Zwei Bromatome hatten sich also direct an Tiglinsäure angelagert; die entstandene Verbindung will ich mit Dibromhydrotiglinsäure bezeichnen.

Die der Dibromhydrotiglinsäure zukommende Constitution würde also nachstehende sein:



Schmidt[1] gibt an, dass bei der Darstellung dieses Dibromids noch ein bromhaltiges öliges Produkt entstehe; ein solches konnte ich bei meinen Arbeiten nicht beobachten. Ich glaube vielmehr dass die Entstehung dieses Oels in der von Schmidt eingeschlagenen Darstellungsweise seinen Grund hat.

«Die krystallographische Untersuchung ergab folgendes: Die Krystalle gehören dem asymmetrischen System an. Sie stellen Zwillinge dar vom Aussehen einfacher monosymmetrischer Combinationen eines Prismas a, c mit einem Klinodoma m, $\underline{m}$. Nimmt man c zu 0P (= 001), a zu $\breve{\infty}\breve{P}\breve{\infty}$ (= 100) und m zu $\infty P'$ (= 110), so ist die Zwillingsebene und zugleich Verwachsungsfläche das Hemidoma $-P\breve{\infty}$ (= 101).

Messungen.

100	:	001	= 78°44′
110	:	100	= 54°49′
110	:	001	= 98°34′
001	:	101	= 140°3′
100	:	101	= 141°14′
110	:	101	= 107°22½′

Eine Platte nach (101) zeigte eine Auslöschungsschiefe von 16-17° gegen die Kante (100) (101). Eine Platte senkrecht zu (101) zeigte die Zwillingsbildung. Die Auslöschungsrichtungen in beiden Individuen bilden mit einander einen Winkel von circa 50°.»

[1] Ann. Chem. Pharm. 191, 119.

Einwirkung von Brom auf Angelicasäure.

Angelicasäure wurde auf gleiche Weise wie Tiglinsäure der Einwirkung von Brom ausgesetzt; auch hier ging die Reaction langsamer vor sich als bei der Tiglinsäure. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb ein dicker Brei zurück, welcher zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurde. Die so erhaltenen Krystalle glichen vollständig denjenigen, welche durch Addition von Brom an Tiglinsäure resultirten; sie zeigten ebenfalls den Schmelzpunkt 86-86°,5. Aus 15 gr. Säure erhielt ich 27 gr. reines Dibromid, also 69 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0,3375 gr. Dibromid gaben 0,4901 gr. Ag Br.

Berechnet	Gefunden
für $C^5 H^8 Br^2 O^2$	
Br = 61,54	61,78.

«Auch die krystallographische Untersuchung ergab die Identität mit der aus Tiglinsäure erhaltenen Dibromhydrotiglinsäure. Sie haben dieselben Formen mit übereinstimmenden Winkeln. Die Zwillinge zeigen zum Theil eine vollständige Durchkreuzung; m ist zuweilen durch eine steile Tetartopyramide ersetzt, deren Flächen aber so uneben sind, dass sie keine brauchbaren Messungen liefert.»

Verhalten der Dibromhydrotiglinsäure beim Kochen mit Wasser.

5 gr. der Säure wurden in einem Kolben mit der zehnfachen Menge Wasser übergossen und am Rückflusskühler erhitzt. Die Substanz schmolz anfangs zusammen und blieb als schweres Oel auf dem Boden des Gefässes; bald vertheilte es sich jedoch in der Flüssigkeit und verlieh derselben ein milchiges Aussehen. Bei weiterem Erhitzen verschwand das Oel immer mehr und die Flüssigkeit wurde klar. Nach acht Stunden unterbrach ich das Erhitzen. Bei der Destillation ging mit den Wasserdämpfen eine flüchtige Säure über. Um nun zu vermeiden, dass Bromwasserstoffsäure mit übergehe, wurde bei gehöriger Verdünnung so lange destillirt, bis das Uebergehende keine saure Reaction mehr zeigte. Das Destillat wurde mit Aether ausgezogen und hinterliess einen krystallinischen Rückstand, dessen Schmelzpunkt bei 64° lag. Es war hier also die sehr merkwürdige Reaction vor sich gegangen, dass unter Abspaltung von zwei Atomen Brom Tiglinsäure regenerirt worden war.

Der Destillationsrückstand lieferte beim Ausziehen mit Aether keinen namhaften Rückstand mehr.

Da die Quantität der zurückgebildeten Tiglinsäure nicht der der angewandten Substanz entsprach, und ich auch hier beim Kochen mit Wasser am offenen Ende des Kühlers einen unangenehm stechenden Geruch wahrgenommen hatte, wiederholte ich den Versuch in der Art, dass ich je 5 gr. der Säure mit 25 gr. Wasser in Röhren einschloss und im Wasserbade auf 100° erhitzte.

Ich erhielt so ein Oel, welches schwerer war als Wasser und sich daher auf dem Boden der Röhre ansammelte.

Als dasselbe nicht mehr abnahm, was nach 25 Stunden der Fall war, stellte ich das Erhitzen ein. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter starkem Drucke Kohlensäure.

Die Vermuthung lag daher nahe, dass eine analoge Reaction, wie beim Kochen der Bromhydrotiglinsäure mit Wasser, stattgefunden habe, nur mit dem Unterschiede, dass hier anstatt eines Butylens, ein Brombutylen gebildet war.

Bei der Destillation der gesammten Flüssigkeit ging das Oel mit den ersten Wasserdämpfen, welchen auch etwas Tiglinsäure beigemengt war, über. Um das Oel von letzterer zu befreien, schüttelte ich mit kohlensaurem Natrium und darauf mit Wasser, hob dieses so weit wie möglich ab und trocknete mit Chlorcalcium.

So gereinigt, stellte das Oel ein wasserhelles Liquidum dar, von unangenehmem, zu Thränen reizendem Geruch. Es ist schwerer als Wasser und geht bei der Destillation unzersetzt zwischen 86-88° über. Selbst in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, zersetzt es sich nach sehr kurzer Zeit und nimmt eine gelbe Farbe an.

Eine Bestimmung des Broms ergab folgende Resultate:

I. 0,3164 gr. Substanz gaben 0,4173 gr. Ag Br;
II. 0,2292 gr. Substanz gaben 0,2945 gr. Ag Br.

Berechnet	Gefunden	
für $C^4 H^7 Br$	I.	II.
Br = 59,26	56,09	54,88.

Diese Zahlen stimmen allerdings nicht mit den berechneten überein, lassen aber dennoch auf ein Brombutylen schliessen, da ich diese Analysen nicht sofort nach der Destillation ausgeführt hatte, also schon Zersetzung eingetreten war, wie mir die gelbe Farbe der Flüssigkeit anzeigte.

Es ist leicht möglich, dass hier eine Oxydation durch Aufnahme von Sauerstoff stattfindet, wie sie Demole[1] bei seinen Oxydationsversuchen ungesättigter gebromter Kohlenwasserstoffe vermittelst freien Sauerstoffs beobachtete.

Die von dem Brombutylen getrennte Flüssigkeit lieferte bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine noch ziemlich beträchtliche Menge Tiglinsäure.

Aus dem Destillationsrückstand dagegen konnte durch Ausschütteln mit Aether nichts mehr isolirt werden.

Bei der Zersetzung der Dibromhydrotiglinsäure mit Wasser war also, analog der Zersetzung der Bromhydrotiglinsäure, als Hauptprodukt Tiglinsäure regenerirt worden und Brombutylen als Nebenprodukt gebildet.

Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn man die Dibromhydrotiglinsäure mit kohlensaurem Natrium behandelt und zwar in der Wärme rasch, langsam in der Kälte; nur scheint hier die Ausbeute an gebromtem Kohlenwasserstoff bei weitem ergiebiger zu sein.

Verhalten der aus Angelicasäure gewonnenen Dibromhydrotiglinsäure beim Kochen mit Wasser.

Zur Vergleichung der aus Tiglinsäure erhaltenen Dibromhydrotiglinsäure mit der aus Angelicasäure dargestellten, wurde letztere unter denselben Bedingungen behandelt, wie sie bei dem vorhergehenden Versuche angegeben sind.

Je 5 gr. der Säure wurden mit der fünffachen Menge Wasser in Röhren eingeschlossen und im Wasserbade auf 100° erhitzt.

Es zeigten sich hier dieselben Erscheinungen, wie sie bei dem vorhergehenden Versuche schon erwähnt wurden.

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1877, 315 u. 1302.

Dabei resultirte dasselbe Brombutylen, welches bei der Destillation innerhalb der gleichen Temperatur zwischen 86-88° unzersetzt überging und auch im übrigen die gleichen Eigenschaften besass, wie das vorher erwähnte. Eine Brombestimmung, welche ich direct nach der Destillation ausführte ergab folgendes Resultat:

0,2291 gr. Substanz gaben 0,3212 gr. Ag Br.

Berechnet	Gefunden
für $C^4 H^7 Br$	
Br = 59,26	59,62.

Jaffé[1] erhielt durch Zersetzen des Kaliumsalzes dieser Dibromhydrotiglinsäure mit Wasser ebenfalls ein Brombutylen, welches bei ungefähr 97° nicht ganz unzersetzt sieden soll. Ich vermuthete, dass es mit dem von mir durch Zersetzen der freien Säure mit Wasser erhaltenen identisch sei. Desshalb wiederholte ich den Versuch Jaffé's und erhielt ein mit dem von mir dargestellten völlig gleiches Brombutylen, ebenfalls unzersetzt zwischen 86-88° übergehend.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Dibromhydrotiglinsäure.

5 gr. der Säure wurden unter Abkühlen mit der dreifachen der theoretisch nöthigen Menge Natriumamalgam behandelt. Nach beendeter Einwirkung wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt, wobei mit den Wasserdämpfen eine flüchtige Säure überging.

[1] Ann. Chem. Pharm. 135, 300.

Das Destillat mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, ergab zuerst Krystallisationen von tiglinsaurem Calcium. Aus den letzten Mutterlaugen erhielt ich ein Salz, welches grosse Aehnlichkeit mit dem aus der Bromhydrotiglinsäure erhaltenen hydrotiglinsauren Calcium hatte und bei der Zersetzung mit Salzsäure keine Tiglinsäure, sondern eine flüssige Säure abschied. Da die gebildete Menge des Calciumsalzes zur Untersuchung zu gering war, zersetzte ich eine grössere Quantität Dibromhydrotiglinsäure, erhielt aber jetzt durch Neutralisation der flüchtigen Säure mit kohlensaurem Calcium kein anderes Produkt als tiglinsaures Calcium.

Es scheint also hier von gewissen Bedingungen, die ich nicht ermitteln konnte, abzuhängen, ob beim Behandeln mit Wasserstoff im status nascendi, die beiden Bromatome gegen Wasserstoff ausgetauscht werden, und so die Hydrotiglinsäure gebildet wird.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die aus Angelicasäure erhaltene Dibromhydrotiglinsäure.

Jaffé[1] gibt an, dass beim Behandeln des Dibromids der Angelicasäure mit Natriumamalgam, wieder Angelicasäure regenerirt werde. Wäre dies wirklich der Fall, dann müssten die beiden durch Addition von zwei Atomen Brom aus Tiglinsäure und Angelicasäure enstehenden Produkte, trotz aller ihrer so übereinstimmenden Eigenschaften, dennoch verschieden sein. Ich behandelte daher die Dibromhydrotiglinsäure mit Natriumamalgam gerade so, wie bei den früheren Versuchen angegeben. Nach

[1] Ann. Chem. Pharm. 135, 299.

beendeter Einwirkung wurde mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Die mit den Wasserdämpfen übergegangene flüchtige Säure lieferte, mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, nur tiglinsaures Calcium. Es geht also hieraus hervor, das die von Jaffé angegebene Regeneration der Angelicasäure unrichtig ist.

Nach allen diesen Versuchen kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die aus Tiglinsäure und Angelicasäure erhaltenen Additionsprodukte identisch sind. Wie schon früher bemerkt, ging die Addition an Tiglinsäure glatt vor sich, nicht so bei der Angelicasäure. Hier erhielt ich bei der Anlagerung von Brom geringe Mengen eines flüssigen Nebenproduktes; dessgleichen konnte ich bei der Anlagerung von Bromwasserstoffsäure eine kleine Quantität bei 58° schmelzender Krystalle isoliren. Jedoch eine vollständige Trennung dieser Nebenprodukte war mit grossen Schwierigkeiten verbunden und wollte mir nicht gelingen.

Bei der Vergleichung der aus Bromhydrotiglinsäure erhaltenen Hydrotiglinsäure mit der von Saur beschriebenen Methyläthylessigsäure, muss man wohl zu dem Schlusse kommen, dass beide identisch sind, und dass die schon früher für die Tiglinsäure aufgestellte Formel sämmtlichen Reactionen genüge.

So klar nun die Constitution der Tiglinsäure ist, ebenso unklar ist noch diejenige der Angelicasäure.

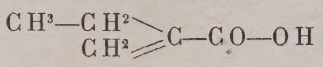
Frankland[1] und Duppa stellten in Folge der Spaltung der Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure die Formel

$$CH^3—CH^2—CH = CH—CO—OH$$

für dieselbe auf.

[1] Ann. Chem. Pharm. 136, 22.

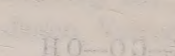
Ich glaube jedoch, dass man wegen ihrer leichten Umlagerung zu Tiglinsäure keinen zu grossen Werth auf diese Spaltung legen darf. Durch die, auch schon von oben erwähnten Forschern berücksichtigte, aber wieder verworfene Constitutionsformel



könnte man die Identität der durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure entstandenen Additionsprodukte sehr einfach erklären; um aber die Gleichheit der Bromadditionsprodukte vermittelst dieser Formel in Uebereinstimmung zu bringen, müsste man anfangs ein Substitutionsprodukt annehmen, aus welchem erst durch weitere Anlagerung der gebildeten Bromwasserstoffsäure das Additionsprodukt entsteht. Diese Erklärung ist jedoch eine sehr gezwungene. Bedenkt man, dass Angelicasäure schon durch einfaches Erhitzen eine molekulare Umlagerung zu Tiglinsäure erfährt, so wird man es leicht begreiflich finden, dass durch Einwirkung von Brom ebenfalls eine Umlagerung stattfinden kann. Wird aber durch Brom diese Umlagerung hervorgerufen, so ist kein Grund vorhanden, warum Bromwasserstoffsäure nicht dieselbe Wirkung hervorbringen soll.

Die Constitution der Angelicasäure bleibt daher eine offene Frage; eine endgültige Entscheidung scheint nur auf synthetischem Wege möglich zu sein.

Ich glaube jedoch, dass man wegen ihrer leichten Umlagerung zu Tiglinsäure keinen zu grossen Werth auf diese Spaltung legen darf. Durch die, auch schon von oben erwähnten Versuchen bewiesene Unbeständigkeit, aber wieder verworfene Constitutionsformel



könnte man die Identität der durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure entstandenen Additionsproducte sehr einfach erklären; um aber die Gleichheit der Bromadditionsproducte vermittelst dieser Formel in Uebereinstimmung zu bringen, müsste man anfangs ein Substitutionsproduct annehmen, aus welchem erst durch weitere Anlagerung der gebildeten Bromwasserstoffsäure das Additionsproduct entsteht. Diese Erklärung ist jedoch eine sehr gezwungene. Bedenkt man, dass Angelicasäure schon durch einfaches Erhitzen eine molekulare Umlagerung zu Tiglinsäure erfährt, so wird man es leicht begreiflich finden, dass durch Hinwirkung von Brom ebenfalls eine Umlagerung stattfinden kann. Wird aber durch Brom diese Umlagerung hervorgerufen, so ist kein Grund vorhanden, warum Bromwasserstoffsäure nicht dieselbe Wirkung hervorbringen soll.

Die Constitution der Angelicasäure bleibt daher eine offene Frage; eine endgültige Entscheidung scheint nur auf synthetischem Wege möglich zu sein.